

# Cinética de formación del $\text{Al}_2\text{O}_3$ en capas de aluminio estudiada mediante mediciones eléctricas

T. E. NOVELO, O. CEH, M. A. PECH-CANUL, A. I. OLIVA

Ctro. de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Mérida, Dpto. de Física Aplicada, A.P. 73 Cordemex, 97310, Mérida Yucatán México.

En este trabajo se propone un método sencillo para el seguimiento del proceso de oxidación de capas delgadas de aluminio, basado en mediciones de la resistencia eléctrica usando la técnica de cuatro puntas en línea. Se presentan datos de cinética de crecimiento de la capa de óxido de aluminio para dos muestras recién depositadas a las que se aplicaron valores distintos de corriente. Los cambios de temperatura medidos fueron de 2 °C y 9 °C para corrientes aplicadas de 0.1 A y 0.2 A. Los datos muestran buen acuerdo con el modelo de Cabrera-Mott para oxidación de metales en baja temperatura. A partir de las curvas de crecimiento se obtuvieron valores de la barrera de energía ( $U$ ) y del potencial electrostático ( $V$ ), razonables con los reportados en la literatura. La muestra con mayor corriente aplicada se oxidó más rápido debido al efecto térmico ya que se estableció un mayor potencial electrostático a través de la capa de óxido. Este sencillo método de análisis puede ser de gran interés para el control del proceso de oxidación en metales.

**Palabras clave:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , técnica de cuatro puntas, cinética de oxidación, óxido de aluminio, películas delgadas.

## Kinetics of formation of $\text{Al}_2\text{O}_3$ on aluminum thin films studied by electrical measurements

In this work a simple method for monitoring the low temperature oxidation of aluminum thin films, which is based on measurements of electrical resistance using the four-probe technique, is proposed. Kinetic growth data of the aluminum oxide layer, obtained using different values of applied current on as-deposited metallic films is presented. The temperature gradient measured on the films were 2 °C and 9 °C when the corresponding applied currents were 0.1 A and 0.2 A. The obtained data show a good agreement with the Cabrera-Mott's model for low temperature oxidation of metals. From kinetic curves, values of the energy barrier ( $U$ ) and of the electrostatic potential ( $V$ ) were obtained, which are reasonable with the values reported in the literature. The sample with a larger current applied, exhibited a higher oxidation rate due to a thermal effect and by the larger electrostatic potential established across the oxide layer. This simple method can be interesting to monitoring and controlling the oxidation process.

**Keywords:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , four-probe technique, oxidation kinetic, aluminum oxide, thin films.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las capas delgadas de óxido de aluminio son utilizadas en varios tipos de dispositivos microelectrónicos, como dieléctricos y/o barreras túnel [1, 2]. Además, juegan un papel importante en la protección contra la corrosión del aluminio formando capas pasivas [3]. Para estas aplicaciones, el espesor, la morfología, la composición química y la microestructura del óxido alcanzan gran importancia [1, 2, 4].

La oxidación del aluminio es un proceso complejo que involucra tres etapas [5, 6, 7]: a) adsorción y disociación de las moléculas de oxígeno, b) nucleación y crecimiento de islas de óxido y c) crecimiento del óxido en tres dimensiones. Para determinar la cinética de oxidación se han utilizado varias técnicas. Por ejemplo, las etapas iniciales de oxidación han sido estudiadas con espectroscopía Auger (AES), espectroscopía de rayos x (XPS), microscopía de efecto túnel (STM), espectroscopía de electrones de baja energía (EELS) [7] y microscopía de transmisión (TEM). En particular, la técnica de XPS ha sido muy útil para estudiar también la rapidez de crecimiento del óxido a tiempos largos de exposición (etapa c) [6, 8]. Una técnica alternativa que se ha propuesto es la que involucra el registro continuo de las variaciones de masa durante el proceso de oxidación, mediante una microbalanza de cristal de cuarzo [9]. En principio, una ventaja de ésta técnica es que no se interrumpe la exposición al oxígeno (a diferencia de otras técnicas que están restringidas a presiones muy bajas).

En este trabajo, se reporta un método para estudiar la oxidación a temperatura cercana al medio ambiente, de capas delgadas de aluminio expuestas al aire. El método implica la aplicación, en forma intermitente, de una corriente eléctrica constante a través de la muestra. Midiendo el cambio de resistencia eléctrica (por el método de cuatro puntas en línea) cada vez que se aplica la corriente, permite obtener un registro asociado del incremento del espesor de la capa de óxido en función del tiempo, con el cual es posible estudiar la cinética de oxidación bajo dichas condiciones.

## 2. TEORÍA

La oxidación del aluminio a temperaturas cercanas al ambiente da lugar a la formación de capas de óxido muy delgadas y casi invisibles. Así, las teorías para describir el crecimiento de las capas de óxido deben considerar saltos de átomos en presencia de campos eléctricos intensos. Cabrera y Mott [5] fueron los primeros en desarrollar una teoría de este tipo. Esta teoría considera que no hay efectos de gradientes de concentración y que la oxidación procede únicamente por migración de iones (de oxígeno ó del metal) a través de la capa de óxido, impulsada por un campo eléctrico. Dicho campo electrostático

es debido a un potencial de contacto creado por sitios-trampa de electrones en la interfase óxido/aire producidos por la adsorción de moléculas de oxígeno. Los electrones pasan libremente a través del óxido (por tunelamiento) para poblar estos sitios. La intensidad del campo está dada por  $E=V/x$ , siendo  $V$  el potencial de contacto y  $x$  el espesor de la capa de óxido. Dado que  $x$  es muy pequeña, el campo eléctrico es lo suficientemente intenso para alterar significativamente las barreras de activación para la migración de defectos cargados. Cabrera y Mott mostraron que en el límite de alto campo la rapidez de crecimiento de la capa de óxido está dada por la expresión [10, 11]

$$\frac{dx}{dt} = 2\Omega n u \sinh\left(\frac{x_1}{x}\right) \quad (1)$$

donde  $\Omega$  es el volumen de óxido formado por catión,  $n$  es el número de iones potencialmente móviles que pueden saltar a través de la barrera de energía  $U$ . El término  $u = v \exp(-U/k_B T)$ , está relacionado con la frecuencia de salto de los iones, siendo  $v$  la frecuencia de vibración atómica,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta. El término  $x_1 = qaV/k_B T$  representa el límite superior de espesor para mantener la validez de las suposiciones básicas. Aquí,  $q$  es la carga del catión y  $a$  es la mitad de la distancia entre un sitio intersticial y el siguiente. Mientras se cumpla que  $x \ll x_1$ , la ecuación (1) puede simplificarse a:

$$\frac{dx}{dt} \cong \Omega n u \exp\left(\frac{x_1}{x}\right) \quad (2)$$

cuya solución aproximada está dada por:

$$\frac{\Omega n u t}{x_1} = \left(\frac{x}{x_1}\right)^2 \exp\left(-\frac{x_1}{x}\right) \quad (3)$$

donde  $t$  es el tiempo de oxidación. Para poder aplicar en forma práctica las ecuaciones (2) y (3), Cabrera y Mott [5] definieron un espesor límite  $x_L$ , el cual es alcanzado cuando la velocidad de crecimiento ( $dx/dt$ ) cae a un valor tan pequeño como  $\sim 10^{-15}$  m/s. Sustituyendo este valor en la ec. (2) y asignando valores típicos a los términos que preceden a la exponencial, se llega a la expresión [11, 12]:

$$x_L \cong \frac{V a q}{[U - 39 k_B T]} \quad (4)$$

El significado de esta expresión es que a temperaturas debajo de la temperatura crítica  $U/39k_B$ , las capas crecen rápidamente hasta alcanzar el espesor límite  $x_L$  y luego, prácticamente se detiene el crecimiento. A temperaturas mayores, la capa crece continuamente y eventualmente cae en un régimen parabólico. De acuerdo a Cabrera-Mott,  $x_L$  puede reemplazar a  $x$  en el primer factor del lado derecho de la ec. (3), suponiendo que su variación es mucho más lenta que la de la parte exponencial. Así, obtenemos como resultado la bien conocida ley inversa logarítmica:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{x_1} \ln\left(\frac{x_L^2}{\Omega n u x_1}\right) - \frac{1}{x_1} \ln t \quad (5)$$

Graficando  $1/x$  vs.  $\ln t$  obtenemos una línea recta con pendiente  $-1/x_1$  y con un valor de intersección  $(1/x_1) \ln[x_L^2/(\Omega n u x_1)]$  en la ordenada.

De acuerdo a Franchy [11], la temperatura crítica estimada para aluminio es de 300 °C. Esto concuerda con las observaciones de varios autores [6, 10, 13] que reportan que la cinética de oxidación del aluminio a temperaturas cercanas al ambiente se describe adecuadamente con la ley inversa logarítmica. Aún más, Jeurgens et. al, [8] observaron que esta ley se cumple en el rango de temperatura de 100 a 400 °C. Basados en estos antecedentes, se decidió utilizar este modelo para el análisis de la cinética de oxidación de las capas delgadas de aluminio en este trabajo.

### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Capas delgadas de aluminio de alta pureza (99.999 %) fueron depositadas sobre vidrio Corning 7059 por la técnica de evaporación libre en una cámara al vacío ( $10^{-6}$  Torr). Para el depósito se utilizaron fuentes de tungsteno (W). Los sustratos fueron preparados de acuerdo un proceso estándar de limpieza [14]. Se obtuvieron capas de aluminio con espesores de 25 y 32 nm, los cuales fueron determinados durante el depósito por medio del método resistivo [15], utilizando la técnica de cuatro puntas y comprobados por AFM midiendo el escalón formado con el sustrato.

Para las mediciones eléctricas se fijaron sobre la capa delgada, 4 electrodos en línea de cobre calibre AWG-36, con pintura de plata como se muestra en la Figura 1. Las corrientes aplicadas fueron de 0.2 A y 0.1 A para las capas de 25 y 32 nm, respectivamente. Dichas corrientes fueron aplicadas (durante 20 min) a través de los dos electrodos externos mediante una fuente de poder programable HP-6643A. Los dos electrodos centrales son conectados a un multímetro digital HP-3458A para medir la caída de potencial. Mediciones superficiales de temperatura en las películas delgadas se realizaron con microtermopares Omega tipo K. Un software de diseño propio basado en el lenguaje HP-VEE, se utilizó para controlar y adquirir vía una PC. Dada la importancia de las mediciones eléctricas, éstas fueron realizadas en el laboratorio con temperatura controlada con una variación de  $\pm 0.5$  °C.

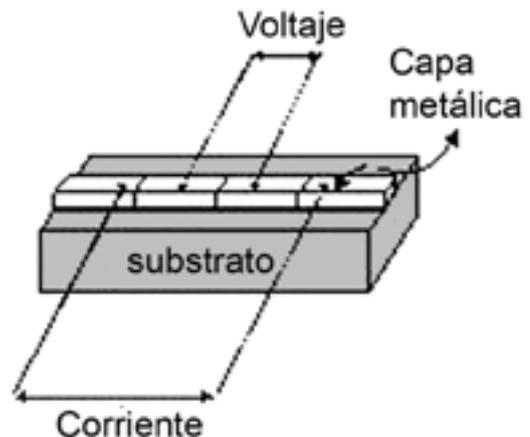


Figura 1. Esquema experimental implementado sobre la capa de aluminio para medir la resistencia eléctrica usando la técnica de cuatro puntas colineales.

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Teniendo en cuenta que a cada valor de corriente corresponde una temperatura de la muestra, nos propusimos investigar el posible efecto de la magnitud de corriente aplicada sobre la cinética de oxidación de las capas de aluminio. Para tal propósito, se aplicó a la muestra de 32 nm, una corriente de 0.1 A durante las mediciones de resistencia y para la muestra de 25 nm, una corriente de 0.2 A. En cada caso se hicieron mediciones de resistencia eléctrica en función del tiempo de oxidación ( $t$ ) a la atmósfera. La figura 2 muestra los resultados típicos de las mediciones de resistencia para diferentes tiempos de oxidación, obtenidas en la muestra de 32 nm. El eje horizontal corresponde al tiempo de medición ( $t_m=20$  min) y las curvas corresponden a diferentes tiempos de oxidación. Para cada curva, la resistencia alcanza un valor constante después de unos minutos y ese valor es el que se asigna a la  $t$  correspondiente.

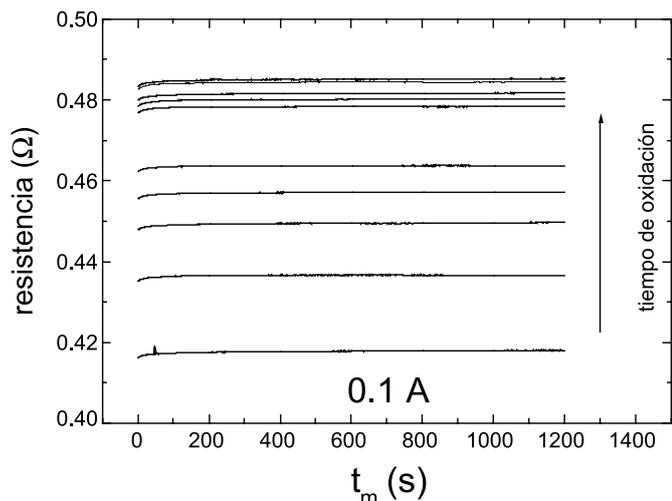


Figura 2. Variación típica de la resistencia eléctrica como función del tiempo de medida  $t_m$  de la capa de  $Al_2O_3/Al$  cuando se aplica una corriente de 0.1 A a lo largo de 9 días. Cada curva corresponde a una medición al día, considerada en orden ascendente.

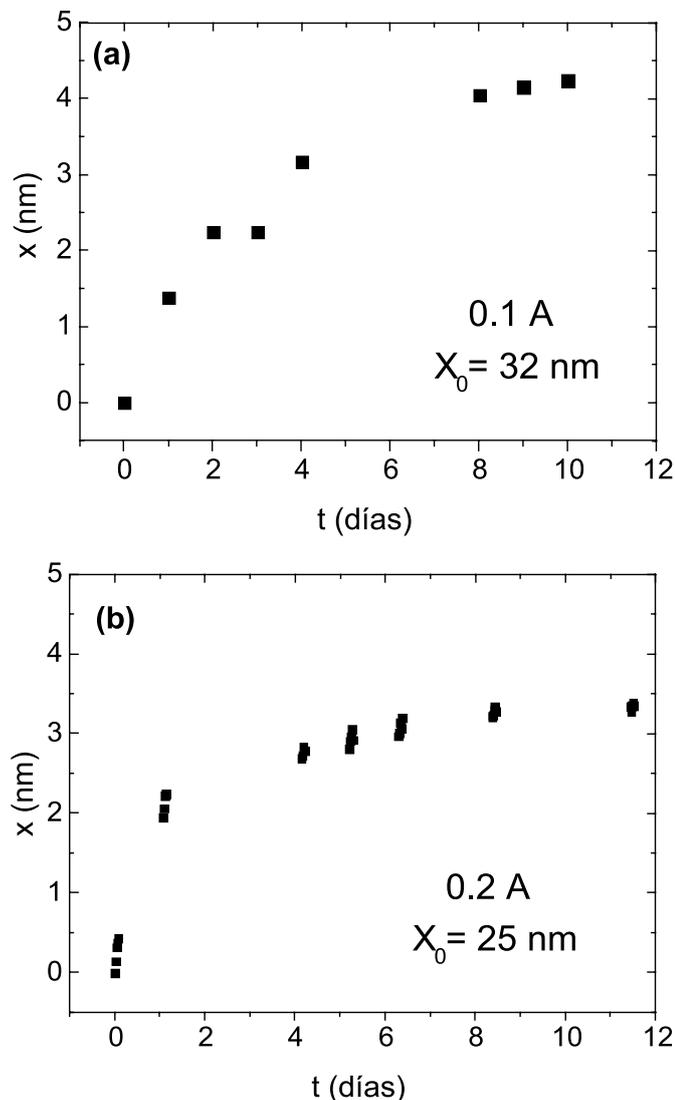


Figura 3. Variación del espesor de la capa de óxido como función del tiempo de oxidación  $t$ : a) para la muestra de 32 nm de espesor a la que se le hizo una medición al día; b) para la muestra de 25 nm con varias mediciones por día.

El modelo de Cabrera-Mott implica que conforme se va oxidando la película metálica la frontera metal/óxido se va moviendo hacia adentro del aluminio, de tal manera que conforme aumenta el espesor de la capa de óxido ( $x$ ), el espesor del aluminio ( $X$ ) va disminuyendo. Si el espesor y la resistencia de la película metálica se denominan  $X_0$  y  $R_0$ , respectivamente para  $t=0$ , y suponemos que para  $t>0$  la resistencia ( $R$ ) medida corresponde aproximadamente a la resistencia de la fase metálica en ese instante; entonces, el espesor de la capa de óxido ( $x=X_0-X$ ) estaría dado por la relación:  $x= X_0(1-R_0/R)$ . En base a lo anterior se obtuvieron los valores de  $x$  en función de  $t$  usando los datos de la figura 2 y los resultados se presentan en la figura 3a. Esta figura muestra que para la película metálica de 32 nm, el espesor del óxido aumenta gradualmente y alcanza un espesor de 4.2 nm después de 10 días de exposición al ambiente.

Para el caso de la película metálica de 25 nm se siguió un programa de mediciones ligeramente distinto. Para esta capa, se realizaron entre 4 y 5 mediciones por día usando la corriente de 0.2 A. La gráfica de  $x$  vs.  $t$  para este caso se presenta en la figura 3b. De un modo similar a lo observado para la otra película metálica el espesor de la capa de óxido se incrementa gradualmente hasta alcanzar un espesor constante (de 3.4 nm en éste caso) después de un tiempo de exposición de 11 días. Puede observarse que para la capa de 25 nm, la pendiente inicial en la gráfica de  $x$  vs.  $t$  es mayor que la pendiente inicial en la figura 3a y además el valor constante se alcanza en un tiempo más corto. Esto sugiere que cuando se aplicó 0.2 A, la capa de óxido creció más rápidamente que cuando se usó 0.1 A. Las temperaturas superficiales medidas sobre las capas delgadas mostraron un incremento de 2 °C y 9 °C cuando se aplicó 0.1 A y 0.2 A. Podemos suponer que en parte el comportamiento observado se debió a un efecto térmico (a mayor temperatura, mayor velocidad de oxidación); sin embargo, es posible que también las mediciones consecutivas de resistencia hechas en un mismo día hayan contribuido a acelerar el proceso de oxidación. Esto último se basa en la observación de que las mediciones consecutivas siempre dieron lugar a aumentos de resistencia (y por lo tanto a aumento de espesores de óxido), siendo estos aumentos más significativos a tiempos cortos de exposición.

Con objeto de verificar la validez del modelo de Cabrera-Mott para explicar la cinética de oxidación observada, se hicieron gráficos de  $1/x$  vs.  $\ln(t)$  usando los datos de la figura 3. Los resultados se presentan en la figura 4. Aunque para la muestra de 32 nm se observa cierta dispersión de los datos, es posible ajustar una línea recta a los datos correspondientes a  $t$  entre 1 y 8 días (línea sólida en la figura 4a). De un modo similar se puede hacer el ajuste para los datos en la figura 4b en el mismo intervalo de tiempo. Ambas pendientes ajustan con un factor de correlación de 98%. De acuerdo a la ecuación (5), de la pendiente de las rectas se obtienen directamente los valores del parámetro  $x_v$ , que en este caso arrojan los valores de 4.4 nm y 11.4 nm para las figuras 4a y 4b, respectivamente. Tal como se ha mencionado, este parámetro representa el límite superior de espesor para mantener la validez de las suposiciones básicas. El hecho de que en ambos casos los datos se puedan ajustar a una recta y que se cumple el requisito de  $x < x_v$  significa que tienen buen acuerdo con el modelo de Cabrera-Mott. La regresión lineal da como resultado también la intersección con el eje de las ordenadas. Según la ecuación (5) esta intersección se relaciona con  $x_1$  y con otros 4 parámetros ( $x_v$ ,  $\Omega$ ,  $n$  y  $u$ ). De estos 4 parámetros se puede eliminar  $x_v$  usando la ecuación (4); sin embargo, quedan varios parámetros ajustables tales como  $\Omega$ ,  $n$ , y  $v$  cuyo valor habría que conocer de antemano para poder estimar valores del potencial electrostático  $V$  y de la barrera de energía  $U$ .

En cuanto al posible efecto de la magnitud de la corriente utilizada en la cinética de oxidación se ha mencionado que el crecimiento de la capa de óxido es más rápido cuando se usa 0.2 A en parte debido al

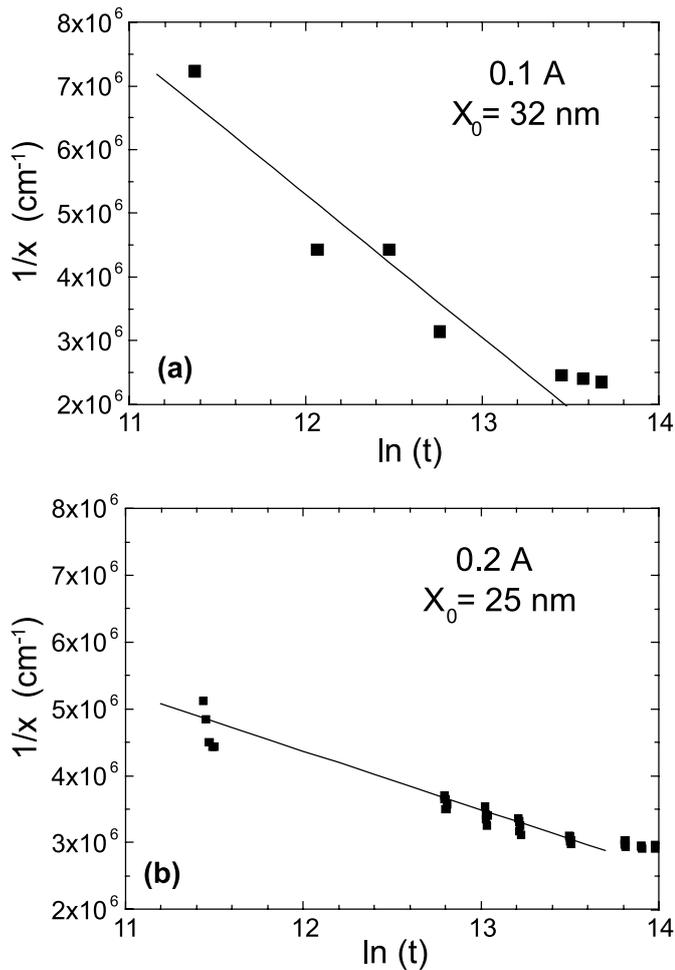


Figura 4. Gráficos de  $1/x$  vs.  $t$  que demuestran que la rapidez de oxidación del aluminio sigue la ley del inverso logarítmico. a) para  $I=0.1$  A; b) para  $I=0.2$  A.

efecto térmico y posiblemente también debido al efecto de mediciones consecutivas. Del valor obtenido de  $x_1$  también se puede inferir información relevante, ya que para un valor dado de temperatura, este parámetro depende directamente del potencial electrostático  $V$ . El hecho de que para la capa delgada de 25 nm se haya obtenido un valor para  $x_1$  de 2.6 veces mayor que el obtenido para la de 32 nm, podría ser una indicación de que cuando se usó una mayor corriente, el valor de  $V$  establecido a través del óxido fue mayor. Esto considerando que, para fines prácticos, las temperaturas absolutas son aproximadamente constantes. Con objeto de verificar si se cumplen estas suposiciones, se procedió a determinar los valores de  $U$  y  $V$  a partir de las intersecciones con el eje de las ordenadas en las figuras 4a y 4b. Para ello se consideró que la etapa controlante en el mecanismo de oxidación está dada por la rapidez de salto de cationes de aluminio desde la superficie metálica hacia sitios intersticiales en el óxido. De acuerdo a la literatura [8], para el cálculo, se pueden suponer los siguientes valores:  $\Omega=0.233$  nm<sup>3</sup>,  $v=10^{12}$  s<sup>-1</sup>,  $q=3e$  C,  $n=1 \times 10^{19}$  m<sup>-2</sup>,  $a=0.12$  nm. Con estos parámetros se obtienen los valores para  $x_1$ ,  $U$  y  $V$  que aparecen en la Tabla I. Como se puede observar, los valores de  $U$  son muy similares y están dentro de un rango razonable de acuerdo con la literatura [6, 8]. Por otro lado es interesante observar que los valores de  $V$  están en la misma proporción que los valores de  $x_1$ , lo cual confirma la suposición inicial de que a mayor corriente se establece un mayor campo electrostático que acelera el proceso de oxidación.

TABLA I. PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LA CINÉTICA DE OXIDACIÓN DE LAS CAPAS DE ALUMINIO ESTUDIADAS.

$X_0$ (nm) Al	I aplicada (A)	T (K)	$x_1$ (nm)	$x_L$ (nm)	U (eV)	V (V)
32	0.1	297	4.4	0.7	1.16	0.32
25	0.2	304	11.4	1.4	1.24	0.84

## 5. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que la cinética de oxidación de capas delgadas de aluminio puede ser seguida de un modo sencillo mediante mediciones de resistencia eléctrica. Esta puede ser una técnica para controlar a nivel nanométrico el espesor de formación del óxido. Los datos de espesor del óxido vs tiempo de exposición para las dos muestras analizadas tienen buena concordancia con el modelo de Cabrera-Mott para oxidación de metales en baja temperatura. Los valores determinados de  $U$  y  $V$  muestran gran concordancia con los valores reportados en la literatura. Entre las dos muestras estudiadas, se oxidó más rápido aquella en la que se aplicó mayor corriente. Tal comportamiento se debe a un efecto térmico, al mayor potencial electrostático establecido a través de la capa de óxido y al efecto de las mediciones consecutivas realizadas en un mismo día. Para discernir mejor el efecto relativo de cada uno de éstos, es necesario realizar mayor experimentación.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por CONACYT-México a través del proyecto 38480-E.

## REFERENCIAS

- T. W. Hickmott. "Voltage-Dependent Dielectric Breakdown and Voltage-Controlled Negative Resistance in Anodized Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Au Diodes", *J. Appl. Phys.*, **88** 2805-2812 (2000).
- E. S. Snow, P. M. Campbell, R. W. Rendell, F. A. Buaot, D. Park, C. R. K. Marrian, R. Magno. "A Metal/Oxide Tunneling Transistor", *Semicond. Sci. Technol.* **13** A75-A78 (1998).
- P. Schmuki. "From Bacon to Barriers: A Review on the Passivity of Metals and Alloys". *J. Solid State Electrochem.* **6** 145-164 (2002).
- S. W. Gaarenstroom. "Growth and Characterization of Aluminum Oxide Thin Films for Evaluation as Reference Materials", *J. Vac. Technol. A*, **15** 470-477 (1997).
- N. Cabrera, N. F. Mott, Rep., "Theory of the Oxidation of Metals", *Prog. Phys.*, **12** 163 (1949).
- T. Do, S.J. Splinter, C. Chen, N.S. McIntyre. "The Oxidation Kinetics of Mg and Al Surfaces Studied by AES and XPS", *Surf. Sci.*, **387** 192-198 (1997).
- M. Alducin, S.P. Apell, I. Zoric, A. Arnau. "Dielectric Response of Covered Metal Surfaces: Oxidation of Al (111)", *Phys. Rev. B*, **64** No. 125410 (6 páginas) (2001).
- L. P. H. Jeurgens, W. G. Sloof, F. D. Tichelaar, E. J. Mittemeijer. "Growth Kinetics and Mechanisms of Aluminum-Oxide Films Formed by Thermal Oxidation of Aluminum", *J. Appl. Phys.*, **92** 1649-1656 (2002).
- M. Martin, W. Mader, E. Fromm. "Oxidation of Iron, Aluminium and Titanium Films in the Temperature Range 50-200 °C", *Thin Solid Films*, **250** 61 (1994).
- I. Ishikawa. "In-Depth Concentration Profile Equation for Cations in Thin Oxide Film under the Inverse Logarithmic Growth Law of Low-Temperature Oxidation", *Thin Solid Films*, **281** 117 (1996).
- R. Franchy. "Growth of Thin, Crystalline Oxide, Nitride and Oxinitride Films on Metal and Alloy Surfaces", *Surf. Sci. Rep.*, **38** 195 (2000).
- A. Atkinson. "Transport Processes during the Growth of Oxide Films at Elevated Temperature", *Rev. Mod. Phys.*, **57** 437 (1985).
- H.P. Godard. "Oxide Film Growth over Five Years on Some Aluminum Sheet Alloys in Air of Varying Humidity at Room Temperature", *J. Electrochem. Soc.*, **114** 354 (1967).
- H.K. Pulker. "Coatings on Glass". Elsevier. Balzers AG, Liechtenstein, 1999.
- F. López-Garduza, J.E. Corona, P. Quintana, A.I. Oliva. "Control *in situ* del Espesor de Películas Delgadas Metálicas: Límites y Resolución". Memorias del SOMI XVI Congreso de Instrumentación. (MAT-U). Querétaro, Qro. México, 15-19 Octubre de 2001.